

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GROWING METHOD FOR GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

Patent Number: JP5206519
Publication date: 1993-08-13
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others:
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP5206519
Application JP19920034133 19920124
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification:
Equivalents: JP2812375B2

Abstract

PURPOSE: To provide a p-n junction forming method by a method wherein p-type or n-type crystal of excellent practical level is grown by a light-emitting device using gallium nitride compound semiconductor material.
CONSTITUTION: N-type or P-type impurities are doped on a buffer layer, and a gallium nitride compound semiconductor is grown on the buffer layer. Besides, after a P-impurity-doped gallium nitride compound semiconductor has been grown, the gallium nitride compound semiconductor is annealed at the temperature higher than 600 deg.C, or an electron beam is made to irradiate at the temperate higher than 600 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(11) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2812375号

(45) 発行日 平成10年(1998)10月22日

(24) 登録日 平成10年(1998)8月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

// H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-34133

(22) 出願日 平成4年(1992)1月24日

(65) 公開番号 特開平5-206519

(43) 公開日 平成5年(1993)8月13日

審査請求日 平成8年(1996)2月15日

(73) 特許権者 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜
化学工業株式会社内

(72) 発明者 妹尾 雅之

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜
化学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 成人

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜
化学工業株式会社内

審査官 吉野 三寛

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

H01L 33/00

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法により、バッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる方法において、前記窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる前に、バッファ層にn型またはp型の不純物をドーブし、このバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法。

【請求項2】 p型の不純物をドーブしたバッファ層を成長させ、このバッファ層の上にp型の不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、前記窒化ガリウム系化合物半導体を600℃より高い温度でアニーリング、または600℃より高い温度で電子線照射することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体成長方法に関し、特にp型またはn型の窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層の成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色発光デバイスは、II-VI族のZnS、IV-IV族のSiC、III-V族のGaN等を用いて研究が進められ、最近、その中でも窒化ガリウム系化合物半導体[Ga_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)]が、常温で、比較的優れた発光を示すことが発表され注目されている。

【0003】 窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法(以下MOCVD法という。)がよく知られている。この方法はサファ

R007099

イア基板を設置した反応容器内に、反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ900℃～1100℃の高温に保持して、基板上に化合物半導体のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGaNの場合、高温で基板上に直接エピタキシャル成長を行うと、結晶層の表面状態、結晶性が著しく悪くなるため、高温でエピタキシャル成長を行う前に、まず600℃前後の低温で結晶成長を行い、AlNよりなるバッファ層を形成し、続いてバッファ層の上に、高温でエピタキシャル成長を行うことによりGaNの結晶性が格段に向上することが明らかにされている。(特開平2-229476号公報)

【0004】このように、バッファ層を形成することによって窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性は非常に良くなっているが、発光デバイスとして実用化するには未だ不十分である。それは積層された窒化ガリウム系化合物半導体から好ましいp-n接合青色発光ダイオードが実現できないからである。

【0005】一般に化合物半導体を基板上に積層して発光デバイスを製作する場合、化合物半導体に微量の不純物をドーピングしてn型またはp型層を形成し、p-n接合発光ダイオードとすることが、輝度および信頼性の点で優れていることが知られている。しかしながら、現在、十分な発光輝度を実現する青色発光デバイスは未だ開発されていないのが実状である。その最大の理由は窒化ガリウム系化合物半導体結晶層をp型化することが非常に困難であるからである。

【0006】窒化ガリウム系化合物半導体においては、例えばZn、Mgがp型ドーパントとして知られている。しかし、Zn、Mgをドーピングしても結晶層が高抵抗(10⁸Ω・cm以上)となるのみであり、低抵抗のp型層は未だに得られていないのが実状である。そのため、従来は、VPE結晶成長法等によって、サファイア基板上に、n型GaNを成長し、その層にZn拡散を行い、I層を形成してMIS構造の青色発光デバイスが製作されてきた。しかしながら、この構造の発光デバイスは、十分に満足できる発光輝度を実現できない。

【0007】最近、半導体結晶層をp型化するために、GaNにMgをドーピングしてエピタキシャル成長させた後、そのGaN層に電子線を照射してp型とする技術が報告されている。(応用物理、1991年、第60巻、2月号、p163～p166)詳しく述べるとそれは、MOCVD法を用い、サファイア基板上にまずAlNよりなるバッファ層を低温(約600℃)で形成した後、続いて約1000℃の高温にまで温度を上昇させ、MgドーピングのGaN層をエピタキシャル成長させて成長を終了し、その後、表面に電子線を照射してMgドーピングのGaN層をp型化するというものである。

【0008】しかしながら、この方法によってもまだ実用レベルにはほど遠く、開示されたp型GaN層の特性

としては、自由正孔濃度(キャリア濃度)が最大で10¹⁷/cm³、抵抗率が最小で12Ω・cmにしかすぎず、未だ低抵抗のp型GaN結晶層は得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】窒化ガリウム系化合物半導体を青色発光デバイスとして実用化するためには、p型層を改良し、より優れたp-n接合発光ダイオードを形成することが強く望まれている。即ち、p型層のキャリア濃度は10¹⁸/cm³以上であり、抵抗率は1Ω・cm以下である必要がある。

【0010】したがって本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであり、この発明の重要な目的は、窒化ガリウム系化合物半導体材料を有する発光デバイスにおいて、よりすぐれた実用的レベルのp型またはn型結晶を成長し、p-n接合を形成するための窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の成長方法は、気相成長法により、バッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる方法において、前記窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる前に、バッファ層にn型またはp型の不純物をドーピングし、このバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とするものである。

【0012】さらに詳しく述べると、この発明の成長方法は、気相成長法により反応容器内に反応ガスを供給し、n型あるいはp型の窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を成長させる方法であって、エピタキシャル層を成長させる前に、一般式がGa_xAl_{1-x}N(0≤x≤1)で表されるバッファ層に、n型またはp型の不純物をドーピングして、多結晶層を200℃～900℃の低温で成長させ、続いて前記バッファ層の上に、900℃以上の高温でn型またはp型の不純物をドーピングして窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を成長させることを特徴とするものである。

【0013】窒化ガリウム系化合物半導体に不純物をドーピングしてn型にし得る不純物としては、SiやSnが使用できる。また、p型にする不純物としてはZn、Mg、Ca、Be等が使用できる。ただ、この発明の成長方法は、窒化ガリウム系化合物半導体をn型あるいはp型化する不純物を特定するものではない。この発明の方法は、窒化ガリウム系化合物半導体をp型あるいはn型にするために、現在、既に使用され、あるいはこれから開発される全ての不純物をドーピングすることができる。

【0014】不純物の濃度は、半導体結晶層の抵抗を低くするため、できるだけ大きいほど好ましいが、エピタキシャル層の結晶性を損なわずにドーピングできる濃度は、好ましくは10²⁰/cm³前後である。

【0015】バッファ層の厚さは、通常0.001μm～0.5μmで形成する。さらに好ましくは0.01～

0.2 μm の範囲に調整する。0.001 μm より少なく、また0.5 μm より多いと、続いてバッファ層の上に形成するn型またはp型窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層の表面状態、結晶性が悪くなる傾向にあるからである。例えば、バッファ層がない場合は、表面に六角柱状の結晶が現れる。バッファ層を形成する際の条件にもよるが、バッファ層を形成するにしたがって結晶面が鏡面均一になる傾向がある。しかしバッファ層が厚すぎると、再び半導体結晶層表面の状態が悪くなり、結晶性も悪くなる。

【0016】さらに、不純物をバッファ層にドーピングして成長させる本発明の方法は、基板だけでなく、どの層に形成しても良い。例えば窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層の上に形成することもできる。

【0017】また、本発明の成長方法は、上記のようにして得たp型の窒化ガリウム系化合物半導体層をアニーリング、または電子線照射することによって600℃より高い温度で加熱することにより、さらに優れた特性のp型とするものである。

【0018】アニーリング (Annealing: 焼き鈍し) 温度は600℃より高い温度、好ましくは700℃以上で反応容器内、またはアニーリング専用の装置を用いて窒素、不活性ガス雰囲気中、または真空中で行う。このアニーリングについては我々が先に出願した特願平3-321353号に詳述した。

【0019】電子線照射は試料室に加熱ステージを備えた電子線照射装置 (例えばSEM等) を使い、p型窒化ガリウム系化合物半導体層表面の温度が600℃以上になるようにして行うことができる。また、加速電圧1kV~30kVの範囲で、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の温度が600℃以上になるようにしてウエハー全体を走査してもよい。その表面温度が600℃以下であると、p型窒化ガリウム系化合物半導体層の抵抗率があまり下がらない傾向にあり、好ましくは700℃以上で電子線照射を行う方がよい。

【0020】

【作用】例えば、p型GaNのエピタキシャル層を成長させる場合について説明する。まず、200℃~900℃の低値でMgをドーピングした多結晶層であるバッファ層を成長させた後、続いてMgをドーピングしたp型GaN層のエピタキシャル層を成長させるために、温度をおよそ1000℃まで上昇させる。その際、バッファ層が、一部単結晶化し、p型GaNを成長させる場合の種結晶となる。

【0021】詳しく述べると、温度を1000℃まで上昇させている時に、バッファ層のMgが、Ga格子サイトへ再配置を起こすことによって、Gaサイトへ入ると考えられる。そして1000℃まで上昇させ、Mgドーピングのp型GaNのエピタキシャル層を成長させる時に、GaサイトへMgが入ったバッファ層が種結晶となるの

で、そのバッファ層の上に成長させるp型GaNエピタキシャル層においてもMgがGaサイトに入りやすくなるのである。

【0022】このようにバッファ層にn型不純物をドーピングすることにより、従来では困難であったp型窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を容易に得ることができる。

【0023】また、窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層をn型化するためには、例えば、Si等の不純物をバッファ層にドーピングして、その上に同じくn型の不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を成長させると、従来に比して非常に高いキャリア濃度のn型層を得ることができる。

【0024】また、アニーリングによりp型層の抵抗率が下がる原因として次のようなことが考えられる。窒化ガリウム系化合物半導体層の成長において、N源として、一般にNH₃が用いられており、成長中にこのNH₃が分解して原子状水素ができると考えられる。この原子状水素がアクセプター不純物と結合することにより、p型不純物がアクセプターとして働くのを妨げている。このため、反応後のp型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体は高抵抗を示す。ところが、成長後加熱することにより、例えばMg-Hの形で結合している水素が熱的に解離されて、p型不純物をドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体層から出て行き、正常にp型不純物がアクセプターとして働くようになるため、低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体が得られる。

【0025】同様に電子線照射においても、電子線照射により表面の温度が600℃を超える温度とすることにより、p型窒化ガリウム系化合物半導体層からHが抜け、さらに低抵抗なp型となると考えられる。

【0026】

【実施例】【実施例1】まず、良く洗浄したサファイア基板 (C面) をMOCVD装置のリアクターにセットし、リアクターを水素で良く置換した後、水素を流しながら温度を1050℃まで上昇させ20分間保持し、サファイア基板のクリーニングを行う。

【0027】その後、温度を510℃まで下げ、水素に加え、アンモニア (NH₃) 4リットル/分、トリメチルガリウム (TMG) 27×10⁻⁶モル/分とCp2Mg (ビスシクロペンタジエニルマグネシウム) ガスを流しながら流しながら1分間保持してp型不純物であるMgがドーピングされたGaNバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0028】TMG、Cp2Mgを止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、再びTMG、Cp2Mgを流して60分間成長させ、Mgドーピングp型GaN層を3 μm の膜厚で成長させる。

【0029】このようにしてサファイア基板上に、膜厚200オングストロームのMgがドーピングされたGaNバ

ッファ層、その上に $4\mu\text{m}$ のMgがドーブされたp型Ga Nエビタキシャル層を成長させたウエハーを得た。なおMgのドーブ量はバッファ層、p型エビタキシャル層とも $10^{20}/\text{cm}^3$ であった。

【0030】その後、このp型Ga Nエビタキシャル層のホール測定を行うと、キャリア濃度 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $10.0\Omega\cdot\text{cm}$ 、ホール移動度 $9.0\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ とp型特性を示した。

【0031】【実施例2】実施例1で得られたウエハーを装置から取り出し、アニーリング装置に入れ、窒素雰囲気中、窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上で加圧しながら、 750°C で、20分間アニーリングを行った。同様にp型Ga Nエビタキシャル層のホール測定を行った結果、キャリア濃度 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 、ホール移動度 $11.0\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ に向上した。

【0032】【実施例3】同じく実施例1で得られたウエハーを装置から取り出し、プラズマCVD装置でp型Ga Nエビタキシャル層の上に、保護膜として SiO_2 を $1\mu\text{m}$ の膜厚で形成した。保護膜を形成したウエハー電子線照射装置に入れ、加熱ステージの温度を 750°C にして、ウエハー全体を加速電圧 15V の電子線で走査しながら照射した。電子線照射後、保護膜をフッ酸で取り除きp型Ga Nエビタキシャル層のホール測定を行った結果、キャリア濃度 $1.0 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ と優れたp型特性を示した。

【0033】【実施例4】加熱ステージで加熱せず、電子線照射のみで表面の温度を 750°C にする他は実施例3と同様に電子線照射を行ったところ、p型Ga N層の特性は実施例3で得られたものとほぼ同等であった。

【0034】【実施例5】実施例1と同様にサファイア

基板のクリーニングを行った後、その後、温度を 510°C まで下げ、水素に加え、アンモニア(NH_3) 4リットル/分 、トリメチルガリウム(TMG) $27 \times 10^{-6}\text{モル/分}$ とシランガス(SiH_4)を流しながら流しながら1分間保持してn型不純物であるSiがドーブされたGa Nバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0035】TMG、シランガスを止めて、温度を 1030°C まで上昇させる。温度が 1030°C になったら、再びTMG、シランガスを流して60分間成長させ、Siドーブn型Ga N層を $3\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0036】その後、このn型Ga Nエビタキシャル層のホール測定を行うと、キャリア濃度 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、ホール移動度 $200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と優れたn型特性を示した。

【0037】

【発明の効果】低温で成長するバッファ層にn型またはp型の不純物をドーブすることにより、続いてその上に成長するn型またはp型の窒化ガリウム系化合物半導体のエビタキシャル層が、優れたn型またはp型になるため、容易にp-n接合が形成できる。例えばp型Ga Nエビタキシャル層を例にとると、そのキャリア濃度および抵抗率は実用レベルにまで達しており、従来に比べ10倍以上性能が向上した。特に、本発明の成長方法により成長させたp型Ga Nエビタキシャル層を 600°C より高い温度でアニーリング、または電子線照射するとキャリア濃度においては100倍近く向上する。

【0038】このように本発明の技術を用いることにより、青色発光ダイオードはもちろんのこと、半導体レーザーまで、実用化に向けてその用途は非常に大きいものがある。